

пользования исходного сырья, и показано, что при установлении химического равновесия степень разложения HNO_3 по реакциям, ведущим к получению N_2O_5 , составляет 0,3 %, а к образованию NO_2 – 77,4 %.

Установлено, что для повышения выхода продукта и степени использования HNO_3 необходимо обеспечение оптимальных технологических и гидродинамических параметров процесса термического разложения концентрированной азотной кислоты и ректификации образующихся продуктов.

Список литературы: 1. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты / *В.И. Атрощенко, С.Н. Каргин.* – М.: Химия, 1970. – 496 с. 2. *Карпетьянц М.Х.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / *М.Х. Карпетьянц, М.Л. Карпетьянц.* – М.: Химия, 1968. – 470 с. 3. *Бурмистрова О.А.* Практикум по физической химии / *О.А. Бурмистрова, М.Х. Карпетьянц;* под ред. *С.В. Горбачева.* – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 661.566.081.2

Н.А. МОРОЗ, Б.К. ГАРМАШ, М.И. ВОРОЖБИЯН, докт. техн. наук,
УкрГАЗТ, г. Харьков, Украина
А.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, **Н.Б. МАРКОВА**,
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

К ВОПРОСУ О СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

У статті розглянуті деякі технічні рішення, спрямовані на покращання роботи промислових агрегатів виробництва азотної кислоти. На підставі одержаних результатів обстеження та проведених досліджень була запропонована реконструкція абсорбційної колони, приведені зрівняльні характеристики роботи агрегату до і після реконструкції.

Some technical decisions, directed to work improvement of industrial production aggregates of nitric acid were examined in this article. The reconstruction of absorption column was offered at the base of received investigation results and made researches, comparative work aggregate characteristics before and after reconstruction were shown.

Совершенствование производства азотной кислоты с точки зрения энергосбережения и уменьшения выбросов оксидов азота в окружающую

среду – одна из важнейших задач для практических и теоретических исследований, что позволит увеличить концентрацию продукционной кислоты, уменьшить концентрацию нитрозных газов на выходе из абсорбционной колонны (АК), а также сократить расходы на каталитическую очистку отходящих газов абсорбции.

В этом направлении традиционно работали многие ученые школы академика В.И. Атрощенко, было предложено, применительно к схеме УКЛ, много рекомендаций, которые улучшили показания работы производственных агрегатов.

Перед нами стояла задача, используя наработки учеников школы В.И. Атрощенко, а также материалы наших последних исследований, улучшить показатели работы цеха азотной кислоты ЗАО «Северодонецкое объединение «Азот», т.е. повысить концентрацию продукционной кислоты, снизить концентрацию отходящих газов абсорбции и достичь вышеуказанных показателей при увеличении нагрузки по данным агрегатам.

Абсорбционная колонна агрегата УКЛ имеет определенный резерв и весьма важным является максимально использовать его в каждой из зон АК. С этой целью при обследовании агрегатов были получены данные по изменению концентрации азотной кислоты по высоте АК, а также кислотообразования по тарелкам (рис 1 и рис. 2).

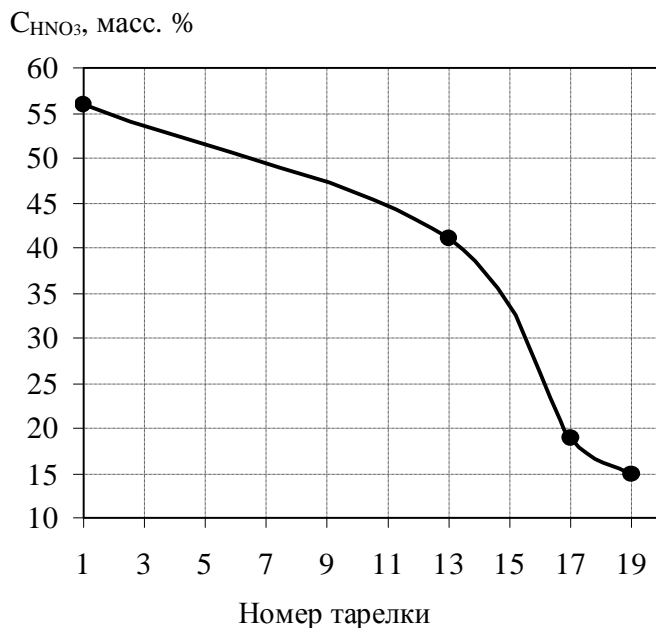


Рис. 1. Изменение концентрации азотной кислоты по высоте абсорбционной колонны (агрегат УКЛ №3)

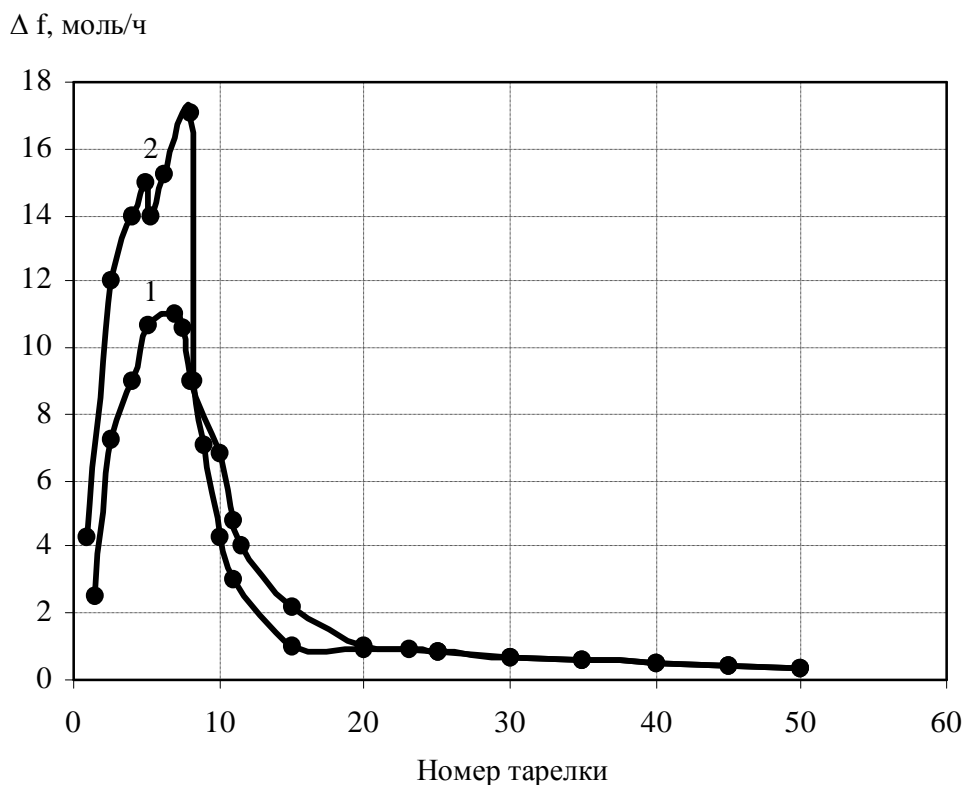


Рис. 2. Изменение величины кислотообразования на тарелке по высоте абсорбционной колонны:
1 – до перераспределения потоков, 2 – после перераспределения потоков

Ранее попытки интенсифицировать процесс в абсорбере после 20-й тарелки не привели к существенному результату.

Одна из важнейших стадий процесса производства HNO_3 – окисление NO в NO_2 , – протекает не только в газовой, но, и в жидкой фазе.

Растворимость O_2 в растворах HNO_3 подчиняется закону Генри.

По данным авторов [1] повышение содержания HNO_3 в области ее низких концентраций приводит к высаливанию O_2 из раствора. В дальнейшем, однако, начиная с некоторой концентрации, происходит инверсия солевого эффекта, явление высаливания сменяется всаливанием, и дальнейшее повышение концентрации HNO_3 приводит уже к увеличению растворимости O_2 .

Установлена неудовлетворительная работа зоны абсорбционной колонны с 1 по 5 тарелку. Вызвано это, по нашему мнению, в первую очередь плохим ходом процесса окисления NO в жидкой фазе и в межтарелочном пространстве абсорбционной колонны. П

ричиной этого может быть неэффективность использования подаваемого в колонну кислорода в виде добавочного воздуха.

При подаче его в куб абсорбционной колонны вместе с нитрозным газом увеличивается температура последнего, что ухудшает общий температурный фон, а, следовательно, процесс кислотообразования в нижней части абсорбционной колонны. При этом возможно частичное физическое растворение кислорода в растворах азотной кислоты и, таким образом, вывод его из зоны абсорбции. Исходя из этого, считаем подачу добавочного воздуха в нижнюю часть абсорбционной колонны не рациональной. Подавать его необходимо в те зоны, где его высокое парциальное давление обеспечит высокую движущую силу процесса окисления NO. Учитывая влияния температуры на все протекающие процессы, в том числе в нижней части АК, при наличии теплообменных элементов (змеевиков) легче достичь желаемой температуры.

Поэтому было принято решение интенсифицировать процессы кислотообразования в нижней части колонны. Предпосылками к такому решению явились следующие результаты исследований. В.И. Атрощенко и А.В. Шапкой детально изучена кинетика окисления NO кислородом в жидкой фазе.

По их мнению, процесс окисления в жидкой фазе может обеспечить до 15 % общего кислотообразования.

Ранее авторами [2] была получена взаимосвязь доли кислотообразования в газовой и жидкой фазе от концентрации кислорода и концентрации азотной кислоты. Представляет значительный интерес раскрытие механизма влияния содержания кислорода на так называемое “жидкофазное окисление” монооксида азота.

Знание механизма этого процесса является ключом к интенсификации кислотообразования и может послужить основой для дальнейшего совершенствования существующих и разработки принципиально новых технологических схем производства азотной кислоты.

Получаемая в результате экспериментов авторами [2, 3] разница в величинах кислотообразования в присутствии кислорода и без него Δf , при прочих равных условиях, обусловлена дополнительным окислением монооксида азота: в газовой фазе в слое пены; на поверхности контакта фаз; в собственно жидкой фазе.

Таким образом,

$$\Delta f = \Delta f_{\text{газ}} + \Delta f_{\text{пов}} + \Delta f_{\text{жид}} .$$

Взаимосвязь концентрации кислорода и азотной кислоты с перечисленными параметрами представлена на рис. 3 и рис. 4.

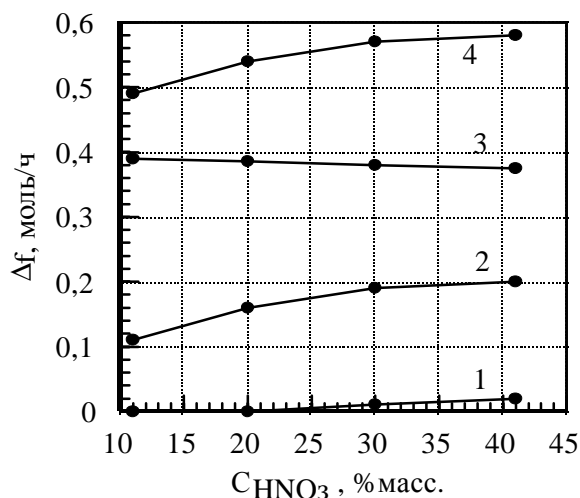


Рис. 3. Зависимость величины приращения кислотообразования от концентрации орошающей азотной кислоты при $T = 330 \text{ K}$; $w = 0,3 \text{ м/с}$; $P = 0,73 \text{ МПа}$; $C_{O_2} = 7,0 \text{ об. \%}$:

1 – $\Delta f_{\text{жидк.}}$; 2 – $\Delta f_{\text{пов.}}$; 3 – $\Delta f_{\text{газ.}}$; 4 – Δf

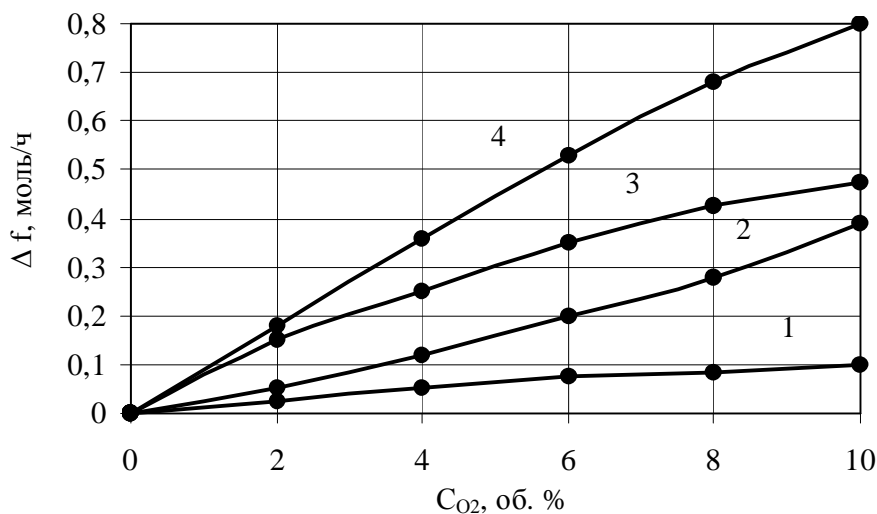


Рис. 4. Зависимость величины приращения кислотообразования от содержания кислорода в газе при $T = 330 \text{ K}$; $w = 0,3 \text{ м/с}$; $P = 0,73 \text{ МПа}$; $C_{HNO_3} = 50 \text{ масс. \%}$:

1 – $\Delta f_{\text{жидк.}}$; 2 – $\Delta f_{\text{пов.}}$; 3 – $\Delta f_{\text{газ.}}$; 4 – Δf

Поскольку из 1 моля окисленного дополнительно монооксида азота образуется 1 моль азотной кислоты, то величины $\Delta f_{\text{газ}}$, $\Delta f_{\text{пов.}}$, $\Delta f_{\text{жидк.}}$, выраженные в моль/ч, будут численно равны количеству монооксида азота, окисленного соответственно в газовой фазе, на поверхности контакта фаз и в собственно жидкой фазе.

Определение указанных выше величин фактически раскрывает меха-

низм т.н. “жидкофазного окисления” монооксида азота кислородом в растворе азотной кислоты.

Исходя из вышеизложенного, нами было предложено перераспределить потоки газовой и жидкой фазы в АК:

1) подавать добавочный воздух в зону 10 – 20 тарелок, что позволит исключить вывод кислорода с продукционной азотной кислотой в растворенном виде и интенсифицировать лимитирующую стадию процесса кислотообразования – окисление NO до NO_2 в указанной абсорбционной зоне;

2) в процессе получения азотной кислоты, учитывая его механизм, важнейшую роль играет HNO_2 .

От ее количества в жидкой фазе зависит скорость процесса кислотообразования, чем ее меньше, тем в большей степени оксиды превращаются в HNO_3 .

Однако, есть область концентраций азотной кислоты, в которой в жидкой фазе образуются комплексы $\text{HNO}_3 \cdot \text{HNO}_2 \cdot \text{NO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Они являются достаточно устойчивыми при определенных условиях, и их наличие препятствует образованию продукционной кислоты, а, следовательно, самому процессу абсорбции, о чем свидетельствует «размазанный» процесс кислотообразования в определенных зонах промышленной абсорбционной колонны, а именно 15 – 25 тарелки.

Эти зоны соответствуют концентрации азотной кислоты 30 – 10 масс. %.

Таким образом, стоит задача исключить из процесса кислотообразования нежелательный интервал концентраций.

Это возможно путем перераспределения газофазных и жидкофазных потоков в узле абсорбции, что достигается смешением потоков кислоты с верхней зоны АК и кислоты из холодильника-конденсатора с паровым конденсатом в количестве 25 % от общего объема с последующей подачей их на 18-ю тарелку, а 75 % глубокообессоленной воды подается на 50-ю тарелку абсорбционной колонны.

Наряду с перераспределением потоков жидкой фазы было проведено перераспределение потоков газовой фазы в узле абсорбции агрегата УКЛ.

Для сохранения закономерностей процесса нитрозный газ должен соответствовать новой концентрации азотной кислоты, что достигается смешением потоков нитрозного газа и добавочного воздуха.

После проведения перераспределения потоков проводилась оценка эффективности выданных рекомендаций путем проведения обследования агре-

гата. При сравнении полученных данных до перераспределения потоков и после него наблюдалось улучшение основных показателей работы агрегата.

При увеличении нагрузки на 5 % концентрация продукционной кислоты увеличилась на 1 %, содержание газов на выходе из абсорбции уменьшилось на 15 %.

За счет перераспределения газожидкостных потоков в абсорбционной колонне нам удалось увеличить кислотообразование в нижней части колонны при достаточно высокой движущей силе процесса, и таким образом, разгрузив ее верхнюю часть, сделать ее практически «санитарной». При этом концентрация азотной кислоты в ее нижней части составила ≈ 60 масс. %, а содержание на выходе из абсорбционной колонны $\text{NO}_x \approx 0,07 - 0,08$ об. %.

Одним из наиболее ярких показателей улучшения работы агрегата является изменение кислотообразования в нижней части колонны до и после реконструкции, что наглядно демонстрирует графическая зависимость (рис. 2).

Данное техническое решение становится особенно актуальным в плане внедрения нашей разработки – дополнительного окислителя оксида азот (II) на стадии подготовки газа к абсорбции, что позволило увеличить содержание NO_2 в поступающем в абсорбционную колонну газе. В результате чего нижняя часть колонны работает по кислотообразованию еще с большей продуктивностью.

Список литературы: 1. Усов А.П. Исследование кинетики некоторых реакций жидкофазного окисления в производстве азотной кислоты: автореф. дис. на получение уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.01 «Технология неорганических веществ» / А.П. Усов. – Новочеркасск, 1973. – 25 с. 2. Конвисар В.И. Влияние концентрации кислоты и линейной скорости газа на интенсивность жидкофазных окислительных процессов / [В.И. Конвисар, А.И. Копейкина, М.И. Ворожбян и др.]: тез. докл. VI Всес. науч. сем. [“Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты”]. – Черкассы, 1988. – С. 89 – 91. 3. Ворожбян М.И. Жидкофазные процессы, протекающие в производстве азотной кислоты и их математическое описание / М.И. Ворожбян, А.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Труды Одесского государственного политехнического университета. – 2000. – Вып. 1(10). – С. 207 – 210.

Поступила в редколлегию 22.03.10